Über den Nachweis
von
Kokosfett in Butter.

Inaugural-Dissertation
verfasst und der
Hohen philosophischen Fakultät
der
kgl. bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg
zur
Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt am 15. Februar 1904
von

Adalbert Segin
aus Lauda.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Würzburg.
C. J. Beckers Universitäts-Buchdruckerei.
1904.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung der Herren Obermedizinalrat Professor Dr. *Hilger* und Professor Dr. *L. Medicus* teils im pharmazeutischen Institut der Universität München, teils im technologischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren

Obermedizinalrat Professor Dr. Hilger

und

Professor Dr. L. Medicus

für die mir bei der Ausführung der Arbeit in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Seit einer Reihe von Jahren wird das durch erste Pressung gewonnene Kokosfett unter verschiedenen Namen, wie Cocosnussbutter, Palmin, Laureol, Vegetalin etc. als Speisefett in den Handel gebracht. Der Gedanke liegt sehr nahe, dieses Fett auch bei der Margarinefabrikation zu verwenden, obgleich ein solches Produkt, auch wenn dasselbe nur 5 % Kokosfett enthält, bereits nach kurzer Zeit einen esterartigen Geruch annimmt, wie ausser einigen anderen Autoren auch *Pollatscheck* [1]) beobachtet hat. Bekanntlich unterscheidet sich das Kokosfett von andern pflanzlichen Fetten dadurch, dass dasselbe eine sehr hohe Verseifungs- und eine verhältnismässig hohe *Meissl*'sche Zahl, dagegen eine sehr niedrige Jodzahl aufweist. Es ist nicht ausgeschlossen, dass das Kokosfett wegen seiner Billigkeit als Ersatz für Butter Verwendung findet, bezw. derselben zugesetzt wird. Ein solcher Zusatz muss jedoch als eine Fälschung im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes aufgefasst werden. Zum Nachweis des Kokosfettes in Butter sind in letzter Zeit verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden; da ein sicherer Nachweis eines mässigen Zusatzes von Kokosfett in Butter von grossem

---

[1]) Chem. Revue für Fett- und Harzindustrie 9, Jan., Febr

Vorteil wäre, so wurden in folgendem die diversen diesbezüglichen Methoden auf ihre Brauchbarkeit geprüft, soweit dies erforderlich schien.

Ausser den seit längerer Zeit in der Praxis üblichen Verfahren zur Prüfung der Fette auf ihre Reinheit (*Reichert-Meissl*'sche Zahl, Jodzahl, Verseifungszahl) kommen die Arbeitsweisen folgender Autoren in Betracht:

1. *Reychler*[1]) bestimmt sowohl die in Wasser löslichen wie unlöslichen flüchtigen Fettsäuren in folgender Weise:

Das nach *Reichert-Meissl* erhaltene Destillat wird einmal wie bisher nach dem Filtrieren, einmal aber nach Zusatz von 50 ccm Alkohol direkt titriert. Der Unterschied beider Titrationen giebt die flüchtigen, wasserunlöslichen Fettsäuren, welche im Kokosfett erhöht sind. Während die flüchtigen wasserlöslichen Säuren bei Butter ca. 90 % der Titration der gesamten flüchtigen Säuren betragen, machen sie beim Kokosfett ca. 35 %, bei Talg und Oleomargarine ca. 55 % aus.

2. *Wauters*[2]) bestimmt in einer von *Reychler* etwas abweichenden Arbeitsweise ebenfalls die wasserlöslichen und unlöslichen flüchtigen Fettsäuren; er verseift 5 gr Butter, löst die Seife in 150 ccm siedendem Wasser, giebt 50 ccm 5 % Schwefelsäure zu und destilliert 100 ccm ab. Hierauf giebt er in den Destillationskolben 100 ccm Wasser und destilliert nochmals 100 ccm ab. Von den durchgeschüttelten Destillaten werden je 50 ccm abfiltriert und direkt titriert; zur Ermittlung

---

[1]) Bullet. de la Société chim. de Paris [5] 25, 143.

[2]) Publicat. du Minist. de l'agricult: Service d'inspect. des denrées aliment. janv. 1901.

der wasserunlöslichen flüchtigen Fettsäuren löst man den Inhalt der beiden Filter in je 50 ccm Alkohol und titriert ebenfalls.

3. *Mercier*[1]) glaubt auf die verschiedene Krystallform der Glyceride der Butter und des Kokosfettes ein Verfahren gründen zu können. Er schüttelt in einem Reagensglase 1 ccm des filtrierten Butterfettes mit 30 ccm 90 % Alkohol bei 50—55°, setzt dann bei gleicher Temperatur noch 15—20 Minuten in ein Wasserbad, dekantiert die alkoholische Flüssigkeit, lässt sie auf 30—40° abkühlen, filtriert und lässt das Filtrat offen in einem Reagensrohr stehen. Die Glyceride des Kokosfettes krystallisieren viel langsamer aus wie diejenigen der Butter, und haben keine deutliche Krystallform, während jene eine nadel- oder büschelartige Struktur zeigen.

4. *Vandam*[2]) benützt die Löslichkeit der im Kokosfett enthaltenen Fettsäuren in 60 % Alkohol; er verfährt folgendermassen:

In einem ca. 150 ccm haltenden Glaskolben, dessen Hals über der 100 ccm anzeigenden Marke bauchartig erweitert ist, bringt man 5 gr Fett und genau 25 ccm einer mittelst Alkohol von 0,832 sp. Gew. bereiteten Kalilauge, die 80 gr KOH im Liter enthält. Man verseift nun durch Erhitzen bis zum Aufkochen, und giebt sofort nach dem ersten Sieden eine gewisse Anzahl ccm Alkohol von 0,832 zu. Dieselbe wird so berechnet, dass mit den bereits zugefügten 25 ccm eine Gesamtflüssigkeit von 125 ccm entsteht, die je nachdem 50, 55, 60 % Alkohol enthält. Die Berechnung gestaltet

---

[1]) Publicat. du Minist. de l'agricult: Service d'inspect. des denrées alim. mars 1901.

[2]) Annales de Pharmacie 1901, 201.

sich sehr einfach: um z. B. eine 60% Alkohol haltige Verseifungsflüssigkeit herzustellen, fügt man 50 ccm Alkohol zu, denn 100 : 60 = 125 : x; x = 75, und da bereits 25 ccm vorhanden sind, werden noch (75—25) zugefügt. *Vandam* macht darauf aufmerksam, dass die Verseifungsflüssigkeit in Wirklichkeit keine 50, 55, 60% Alkohol enthält, da ja ein Alkohol von 0,832 sp. Gew. schon an und für sich nur 90% ist.

Nach der Verseifung giebt man Wasser bis ca. 100 ccm zu und fässt in einem Bade von 15° erkalten; hierauf wird genau bis zur Marke von 100 ccm aufgefüllt. Jetzt zersetzt man die gebildete Seife durch Zugabe von 25 ccm Schwefelsäure. Diese Säure, welche im Liter ca. 35 ccm H_2SO_4 conc. (1,84 sp. Gew.) enthält, ist genau auf die zur Verseifung gebrauchte Lauge eingestellt. Es findet sich daher in der Flüssigkeit, welche die zersetzte Seifenlösung enthält, weder KOH noch H_2SO_4 im Überschuss. Man bringt den Koiben nun wieder in das Bad von 15°, wo er eine zeitlang verbleibt; dann wird filtriert. Das Filtrat enthält die in 125 ccm 60% Alkohol bei 15° gelösten Fettsäuren.

50 ccm des Filtrates werden jetzt mit $N\frac{KOH}{2}$ titriert (Indikator: Phenolphtaleïn). Durch eine einfache weiter unten ausgeführte Berechnung lässt sich die erhaltene Zahl für 5 gr Fett bestimmen.

Die 125 ccm Flüssigkeit enthalten einerseits einen Niederschlag, der aus den in Alkohol genannter Konzentration unlöslichen Fettsäuren und dem durch den Alkohol ausgeschiedenen Kaliumsulfat besteht, anderseits die gelösten Fettsäuren. Um das genaue Volumen des Filtrates zu bestimmen, muss natürlich das Volumen der ausgesehiedenen Fettsäuren plus dem Volumen des Kaliumsulfates vom Gesamtvolumen ab-

gezogen werden. Das Volumen der abgeschiedenen Fettsäuren wird auf die Weise erhalten, dass man den Filterrückstand in kochendes Wasser bringt und die abgeschiedenen Fettsäuren erkalten lässt. Nach dem Trocknen mittelst Filtrierpapier löst man sie in einem graduirten Messcylinder, der 10 ccm Alkohol enthält, die Zunahme desselben giebt ihr genaues Volumen an.

Auf ähnliche Weise wird die Bestimmung des Kaliumsulfates vorgenommen. Man macht einen blinden Versuch, filtriert das Kaliumsulfat ab, trocknet und erfährt sein Volumen ebenfalls durch Einführen in 10 ccm Alkohol; es beträgt 1,7 ccm. Mithin ist das Volumen des Filtrates gleich 125 minus dem Volumen der unlöslichen Fettsäuren (dasselbe sei beispielsweise 3,7) minus 1,7. Also würde sich, wenn man z. B. für 50 ccm Filtrat 6,4 ccm $\frac{KOH}{2}$ Lauge gebraucht hätte, für 5,0 gr Fett ergeben:

$$50 : 6,4 = (125—3,7—1,7) : x$$
$$x = 15,3.$$

5. *Bömer* scheidet aus den Fetten die unverseifbare Substanz (Rohcholesterin bezw. Phytosterin) ab und weist letzteres entweder durch die Krystallform [1]) oder durch den Schmelzpunkt des Essigsäureesters [2]) nach. Gearbeitet wird in folgender Weise:

50 gr Fett werden in einem Erlenmeyerkolben von etwa einem Liter Inhalt auf dem Wasserbade geschmolzen und mit 100 gr alkoholischer Kalilauge verseift, welche Operation man am besten mittelst eines Rückflusskühlers auf dem Wasserbade bewerkstelligt. Die

---

[1]) Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 1898, I.

[2]) Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 1901, I.

zur Verseifung nötige Kalilauge enthält in einem Liter Alkohol von 70% 200 gr KOH. Man schüttelt den Kolben öfters um, bis der Inhalt beim Schütteln klar geworden ist; dann erhitzt man noch $^1/_2$—1 Stunde unter zeitweiligem Schütteln auf dem Wasserbade. Darauf giebt man die Seifenlösung noch warm in einen Schütteltrichter von etwa 1—$1^1/_2$ Liter Inhalt und spült die im Kolben verbliebenen Seifenreste mit 200 ccm Wasser in den Schütteltrichter. Nachdem die Seifenlösung hinreichend abgekühlt ist, setzt man 500 ccm Äther zu und schüttelt den Inhalt etwa $^1/_2$—1 Minute unter mehrmaligem Öffnen des Hahnes kräftig durch. Nachdem die Mischung 2—3 Minuten der Ruhe überlassen ist, hat sich die Ätherlösung vollständig klar abgesetzt; man trennt sie in der üblichen Weise von der Seife, filtriert, wenn nötig, um etwa vorhandene geringe Wassermengen zu entfernen, in einen geräumigen Erlenmeyerkolben, und destilliert den Äther nach Zusatz von 1—2 Bimssteinstückchen ab. Die Seife schüttelt man noch 2—3 mal in derselben Weise mit 200—300 ccm Äther aus, giebt die Ätherlösung jedesmal zu dem Destillationsrückstand der vorhergehenden Ausschüttelungen und destiliiert die Auszüge in derselben Weise ab. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleiben im Kolben in der Regel geringe Mengen Alkohol zurück. Man entfernt dieselben durch Eintauchen in das kochende Wasserbad unter Einblasen von Luft und verseift den vorwiegend aus Cholesterin bezw. Phytosterin und der durch den Äther gelösten Seife bestehenden Rückstand nochmals mit 10 ccm obiger Kalilauge etwa 5—10 Minuten im Wasserbad am Rückflusskühler (wie oben angegeben). Den Inhalt des Kolbens bringt man dann sofort in einen kleinen Scheidetrichter, spült mit 20 ccm Wasser nach, setzt nach hinreichendem

Erkalten 80—100 ccm Äther zu und schüttelt etwa 1/2—1 Minute kräftig durch. Nachdem sich in einigen Minuten die Ätherlösung klar abgesetzt hat, lässt man die unterstehende wässerig-alkoholische Schicht abfliessen und wäscht die Ätherlösung dreimal mit 5—10 ccm Wasser aus. Nach dem Ablaufen des letzten Waschwassers filtriert man den Äther zur Entfernung etwa vorhandener Wassertröpfchen in ein kleines Becherglas oder Erlenmeyerkolben und dunstet oder destilliert den Äther langsam ab.

Die nach diesem Verfahren erhaltene unverseifbare Substanz löst man in absolutem Alkohol, aus welchem das Phytosterin bezw. das aus Phytosterin und Cholesterin bestehende Gemenge auskrystallisiert. Durch Erwärmen des Rohphytosterins bezw. Cholesterins mit Essigsäureanhydrit erhält man die Essigester, deren Schmelzpunkte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol bestimmt werden.

Von einer Nachprüfung der Verfahren von *Wauters* und *Mercier* wurde abgesehen, da dieselben nach Versuchen von *Ranwez*[1]) zum Nachweis von Kokosfett in Butter nicht geeignet sind.

Auch die Arbeitsweise von *Reychler* hält *Ranwez* nicht für einwandfrei genug; denn die wasserunlöslichen flüchtigen Fettsäuren der Butter sind grossen Schwankungen unterworfen. Sie betragen für Butter 0,8—6,3 ccm $\left(\frac{n}{10}\text{KOH}\right)$, während für Kokosfett 15,0 (im Mittel) gefunden wurde; es könnte hiernach selbst ein Zusatz von 20—30% Kokosfett dem Nachweis entgehen.

Da jedoch die Bestimmung der flüchtigen wasserlöslichen und unlöslichen Fettsäuren von Interesse ist,

[1]) Revue internationale falsific. 1901, juillet-août.

so wurden diesbezügliche Versuche sowohl mit Kokosfett wie mit Talg, einem Fettgemenge hochmolekularer Glyceride, angestellt und ermittelt, wie bei fortgesetzter Destillation das Verhältnis der wasserlöslichen zu den wasserunlöslichen sich gestaltet. Zu diesen sowie zu den meisten anderen Versuchen diente ein Kokosfett, das im Handel unter dem Namen „Palmin“ erhältlich ist. Dasselbe zeigte nachstehende Konstanten:

Schmelzp.	Reich.-Meissl. Z.	Köttst. Z.	Hübl. Z.
24,5	8,2	264,2	6,38.

Zur Bestimmung der Gesamtmenge der flüchtigen Säuren wurden nun 5,0 gr Palmin nach der Reichert-Meissl'schen Methode verseift, 110 ccm abdestilliert, filtriert und 100 ccm mit $^{1}/_{10}$ KOH titriert. Dann wurden die auf dem Filter gebliebenen unlöslichen Fettsäuren mit neutralem Alkohol in Lösung gebracht und ebenfalls titriert. So ergab sich also einerseits die Menge der flüchtigen wasserlöslichen, anderseits der flüchtigen wasserunlöslichen Fettsäuren. Zu dem im Destillationskolben bleibenden Rückstand wurden 110 ccm Wasser gegeben, und auf ganz die gleiche Weise 110 ccm abdestilliert, filtriert und titriert. Acht in dieser Art durchgeführte Destillationen ergaben folgende Zahlenwerte:

Flüchtige Fettsäuren des Kokosfettes mit $\frac{KOH}{10}N$ titriert.

Ordnungszahl der Destillation	In 110 ccm Destillat enthaltene Fettsäuren: wasserlösliche	In 110 ccm Destillat enthaltene Fettsäuren: wasserunlösliche	Gesamtmenge der flüchtigen Fettsäuren
I	8,2	17,5	25,7
II	3,8	10,2	14,0
III	2,9	9,6	12,5
IV	2,4	9,2	11,6
V	2,0	8,4	10,4
VI	1,5	7,2	8,7
VII	1,0	6,4	7,4
VIII	0,9	6,0	6,9

Flüchtige Fettsäuren des Hammeltalges

I	0,5	1,0	1,5
II	0,3	1,1	1,4
III	0,35	0,9	1,25
IV	0,4	1,2	1,6
V	0,3	1,1	1,4
VI	0,25	0,9	1,15
VII	0,4	1,05	1,45
VIII	0,3	1,2	1,5

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die flüchtigen wasserlöslichen Fettsäuren des Kokosfettes sich viel rascher vermindern, als die wasserunlöslichen, und dass man selbst bei öfters wiederholtem Abdestillieren kein neutrales Destillat erhält. Letztere Tatsache erklärt in einer kürzlich erschienenen Arbeit[1])

[1]) Annales de Chemie anal. appl. 1903, 8. 441.

F. Jean in der Weise, dass durch die Einwirkung des heissen Wasserdampfes die nichtflüchtigen Fettsäuren zum Teil in flüchtige gespalten werden; ob dieses der wirkliche Grund ist, dürfte noch zu erweisen sein.

Um einen Aufschluss über die Zusammensetzung der im Kokosfett vorkommenden flüchtigen Säuren zu erhalten, wurde das mittlere Molekulargewicht der wasserlöslichen, der wasserunlöslichen und der Gesamtmenge der flüchtigen Säuren ermittelt. Die Ausführung geschah in folgender Weise:

5,0 gr Palmin wurden mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Seife nach dem Verjagen des Alkohols in 100 ccm Wasser aufgenommen, mit 40 ccm 10% Schwefelsäure zersetzt und in der üblichen Weise 110 ccm abdestilliert. 100 ccm des filtrierten Destillates wurden mit $^1/_{10}$ KOH titriert, hierauf in gewogenen Glasschalen eingedampft und nach Zusatz von ausgeglühtem Sand im Toluolbad zur Trockne und Gewichtskonstanz gebracht. Für die wasserlöslichen flüchtigen Fettsäuren ergaben sich in drei Versuchen folgende Zahlen:

Versuch	Rückstand	Verbrauchte ccm	Mittl. Molek.-Gew.
		$^1/_{10}$ KOH	
I	0,1520	10,2	113
II	0,1564	10,4	110
III	0,1306	8,4	119

Als Mittel aus diesen drei Versuchen berechnet sich mithin 114.

Um das mittlere Molekulargewicht der wasserunlöslichen, flüchtigen Fettsäuren zn bestimmen, wurde

der Filterrückstand, welchen man beim Abfiltrieren der wasserlöslichen Säuren erhielt, mit Alkohol behandelt, die erhaltene Lösung titriert und in der gleichen Weise wie bei den oben angegebenen Versuchen zur Trockne gebracht; es wurde erhalten:

Versuch	Rückstand	Verbrauchte ccm	Mittl. Molek.-Gew.
		$^1/_{10}$ KOH	
I	0,2902	14,6	170
II	0,2834	14,5	158
III	0,3078	15,5	163

Im Mittel 163.

Nach den beiden ungeführten Versuchsreihen würde das mittlere Molekulargewicht der g e s a m t e n flüchtigen Fettsäuren bei Annahme einer Mischung 1:1 $\frac{163 + 114}{2} = 138$ betragen. In dieser Richtung angestellte Versuche — Titration des Gesamtdestillates nach Zusatz von Alkohol und Eindampfen wie oben ausgeführt — ergaben folgende Werte:

Versuch	Rückstand	ccm $^1/_{10}$ KOH	Mittl. Molek.-Gew.
I	0,4413	24,2	142
II	0,4282	23,8	150
III	0,4614	25,2	143

Im Mittel 156.

Aus den erhaltenen Zahlen lässt sich schliessen, dass die in Wasser löslichen, flüchtigen Säuren des Kokosfettes vorzugsweise aus Capronsaure (Molekulargewicht 116) zu bestehen scheinen, und die in Alkohol gelösten analog aus Caprinsäure (Molekulargewicht 172).

Um einen Anhaltspunkt über den Phytosteringehalt des Kokosfettes zu gewinnen, wurden nach dem obeu beschriebenen Bömer'schen Verfahren einige quantitative Bestimmungen mit Palmin gemacht; hierbei wurden in drei Versuchen erhalten:

Aus	20 gr	Palmin	0,0332	Rohphytosterin	= 0,1660 %
„	50 „	„	0,0720	„	= 0,1440 %
„	100 „	„	0,1554	„	0,1554 %

Im Mittel 0,15 %.

Nach den Angaben von *Bömer* beträgt der Cholesteringehalt der Butter im Mittel 0,34 %; derselbe steht mithin zu dem Phytosteringehalt des Kokosfettes im Verhältnis 2:1. Da man im Schweinefett, dessen Cholesteringehalt im Mittel 0,16 % beträgt, nach der Acetatmethode noch ca. 2 % Baumwollsamenöl (mittlerer Phytosteringehalt 0,9 %) nachweisen kann, so bietet die Bömer'sche Arbeitsweise keine Aussicht, noch weniger wie 15—20 % Kokosfett in der Butter zu identifizieren; denn das Verhältnis des Cholesterins des Schweinefettes zu dem Phytosterin des Baumwollsamenöles ist 1:5, während das Cholesterin der Butter zu dem Phytosterin des Kokosfettes sich wie 2:1 verhält.

Vandam hat nach seinem oben näher angegebenen Verfahren einige Fette untersucht und ist zu folgenden Resultaten gelangt:

In Alkohol verschiedener Konzentration bei 15^0 gelöste Säuren, mit $\frac{KOH}{2}$ titriert und auf 5,0 Fett bezogen:

Alkohol

	50 %	55 %	60 %	65 %	70 %	80 %
Kokosfett	4,3	13,3	44,2	44	—	—
Reine Butter	—	8,5	10,9	25,8	27,7	30
Margarine ohne Koko	—	—	3,6	9,5	22,8	20,2

Diese Tabelle zeigt, dass die Säuren des Kokosfettes sich vollständig in 60% Alkohol lösen; bei den Säuren der Butter ist dies in weit geringerem Masse der Fall, während die Säuren der Margarine noch weniger löslich sind.

In 65% Alkohol nähert sich die Löslichkeit der Säuren der Butter derjenigen des Kokosfettes um ein Bedeutendes, ebenso ist das Verhältnis zwischen Margarine und Butter. In 70 und 80% Alkohol zeigen die Löslichkeitsverhältnisse keine grossen Unterschiede mehr. Fünf verschiedene Buttersorten, die Vandam nach seinem Verfahren mit 60% Alkohol untersuchte, lieferten fast die gleichen Zahlen:

I	II	III	IV	V
10,9	11,8	10,3	10,9	11,1

Durch mehrere Versuche, die ich in dieser Richtung anstellte, wurden diese Angaben bestätigt:

I	II	III
11,4	12,1	11,7

Vandam hält ein einmaliges Aufkochen zur Verseifung für genügend; dies war jedoch bei meinen Versuchen sehr häufig nicht der Fall. Daher wurde der Verseifungskolben mit einem ca. 1 Meter langen Steigrohr verfahren, die Flüssigkeit einige Minuten kräftig aufgekocht, und dann durch das Kühlrohr die entsprechende Menge Alkohol zugegeben. Es ist genau darauf zu

achten, dass die nach der Abscheidung der Fettsäuren zu filtrierende Flüssigkeit keine höhere Temperatur als 15⁰ besitzt, da andernfalls das Filtrat wegen des niedrigen Schmelzpunktes der Fettsäuren nie klar sein wird.

Zur Bestimmung des Volumens der auf dem Filter bleibenden Fettsäuren schlägt Vandam vor, den Filterrückstand in kochendes Wasser zu bringen, erkalten zu lassen, zu trocknen, was von besten mit Filtrierpapier geschieht, und in 10 ccm Alkohol einzuführen. Um diese etwas zeitraubende Operation zu vereinfachen, fand ich es für geeigneter und für die Genauigkeit der Bestimmungen vollkommen ausreichend, die heisse Flüssigkeit nach dem Eintragen der Fettsäuren bis auf wenige ccm. abzuhebern und dieselben in einen graduirten Messzylinder zu geben, an dem das Volumen der auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmenden öligen Schicht leicht abgelesen werden kann.

Die mit Palmin nach *Vandam* ausgeführten Versuche ergaben:

In Alkohol verschiedener Konzentration bei 15^0 gelöste Säuren, mit $\frac{KOH}{2}$ titriert und auf 5,0 Fett bezogen:

Alkohol

	50 %	55 %	60 %	65 %	70 %	80 %
Palmin	5,2	14,8	44,8	44,7	—	—

Die erhaltenen Resultate, welche das Mittel aus mehreren gut übereinstimmenden Bestimmungen geben, weichen also von den Vandam'schen Zahlen nicht viel ab. In 60 % Alkohol waren die Fettsäuren jedoch nicht ganz löslich, sondern es blieb stets ein Rückstand von 0,3—0,9 ccm (Volumen) während nach

Vandam, der über die Art seines verwendeten Kokosfettes keine näheren Angaben macht, eine vollständige Lösung in 60% Alkohol eintreten soll.

Ausser Palmin wurden noch verschiedene andere Handelssorten gereinigten Kokosfettes untersucht, nnd zwar Laureol, Cocoïn, Mannheimer Cocosnussbutter und Vegetalin. Bei diesen Produkten wurde von der Bestimmung der Löslichkeit der Fettsäuren in 50, 55, 65, 70 und 80% Alkohol abgesehen und als wichtigste nur diejenige in 60% Alkohol in Betracht gezogen.

Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

In 60% Alkohol bei 15° gelöste Fettsäuren, mit $\frac{KOH}{2}$ titriert und auf 5,0 Fett bezogen:

Cocoïn	44,5	Cocosnussbutter	44,1
Laureol	43,1	Vegetalin	44,2

Es weichen also die untersuchten Handelssorten wenig von einander ab.

Vandam hat nun gefunden, dass der Unterschied zwischen den in 60% Alkohol löslichen Säuren der Butter und des Kokosfettes sich noch erheblich verschärft, wenn die in Alkohol genannter Konzentration gelösten Säuren durch Wasser, worin sie unlöslich sind, gefällt und titriert werden; er verfuhr folgendermassen:

50 ccm des Filtrates der nach der Verseifung mit Schwefelsäure abgeschiedenen Fettsäuren werden auf dem Wasserbade bis ca. zur Hälfte in einem Becherglase abgedampft, der Rückstand mit heissem Wasser versetzt und erkalten lassen. Dann wird mit der Vorsicht filtriert, dass möglichst wenig der erstarrten Fettsäure auf das Filter gelangt. Dieselben werden nun auf die gleiche Weise ein zweites und drittes Mal gewaschen, erkalten lassen und filtriert. Hierauf werden die Säuren samt dem Filter, das man am besten in

Stückchen zerreisst, in das zum Abdampfen verwendete Becherglas gebracht, in siedendem Alkohol gelöst und mit $N\frac{KOH}{2}$ titriert. Wie bereits weiter oben näher ausgeführt, wird die erhaltene Zahl auf 5 gr Fett umgerechnet und gibt uns also die Menge der in 60 % Alkohol löslichen, in Wasser unlöslichen Säuren an; die von *Vandam* nach dieser Methode untersuchten vier Butterproben ergaben folgende Zahlen:

I	II	III	IV
4,6	5,2	5,0	4,7

ferner

Margarine	Kokosfett
3,1	42,0

Daraus geht hervor, dass der Unterschied zwischen den untersuchten Butterproben sich noch vermindert, denn er ist nicht grösser wie 0,6 ccm gegenüber 1,5 ccm bei der direkten Titration des Filtrates ohne Ausfällen der Fettsäuren durch Wasser; anderseits ist die Differenz zwischen Butter und Kokosfett noch grösser geworden: 5,0 (im Mittel) und 42,0 gegen 11,0 (im Mittel) und 44,2 nach dem ersteren Verfahren. Aus dieser Tatsache schliesst *Vandam*, dass seine Arbeitweise gestatten würde, Kokosfett in Butter bis zu wenigen Prozenten nachzuweisen. Die Versuche, die ich in dieser Richtung anstellte, zeigten jedoch, dass diese Vermutungen nicht zutreffen.

Nach diesem verbesserten Vandam'schen Verfahren wurden nun die entsprechenden Zahlen der oben angeführten Handelssorten festgestellt; dieselben sind:

Palmin	Cocosnussbutter	Laureol
43,7	42,4	43,6

Cocoïn	Vegetalin
44,1	42,9

Da, wie diese Zahlen zeigen, zwischen den einzelnen Kokosfettsorten nur minimale Differenzen bestehen, so wurden die folgenden Versuche nur mit Palmin durchgeführt.

Drei Proben Butter verschiedener Herkunft ergaben nach dem verbesserten Vandam'schen Verfahren:

I	II	III
4,5	4,6	4,0

Es war nun anzunehmen, dass ein Gemenge aus gleichen Teilen Palmin und Butterprobe No. I eine entsprechende Mittelzahl ergeben würde; dies war jedoch sowenig wie bei Gemengen der übrigen Butterproben mit Palmin der Fall, sondern es resultierte stets eine weit unter dem Mittel liegende Zahl. Die gleiche Beobachtung machte ich bei der Untersuchung von Butter, welcher 40, 30, 20, 10 und 5 % Kokosfett zugesetzt war; die erhaltenen Zahlen liegen weit ab von denen, die der Theorie nach resultieren sollten; nämlich:

In 60 % Alkohol bei 15° gelöste Säuren, mit $\frac{KOH}{2}$ titriert und auf 5,0 Fett bezogen:

		Butterprobe I enthaltend:		
		50 %	Palmin	11,7
Butterprobe 1	4,5	40 %	„	9,8
Palmin	43,7	30 %	„	8,9
		20 %	„	7,0
		10 %	„	6,1
		5 %	„	5,2

		Butterprobe II enthaltend:		
		50 %	Palmin	10,7
Butterprobe II	4,6	40 %	„	9,0
Palmin	43,7	30 %	„	7,6
		20 %	„	5,7
		10 %	„	5,2
		5 %	„	4,9

		Butterprobe III enthaltend:		
		50 %	Palmin	14,1
Butterprobe III	4,0	40 %	„	11,4
Palmin	43,7	30 %	„	8,2
		20 %	„	6,9
		10 %	„	5,3
		5 %	„	4,7

Es ergiebt sich mithin aus dieser Zusammenstellung, dass sich die bei der Untersuchung von Butter mit dem relativ hohen Zusatz von 10 und 20 % Kokosfett erhaltenen Zahlen schon so sehr denjenigen der reinen Butter nähern, dass ein sicherer Nachweis eines Zusatzes in der genannten Höhe auch nach diesem verbesserten Vandam'schen Verfahren kaum möglich ist, um so weniger kann ein solcher unter dieser Grenze ermittelt werden.

Zum Vergleiche wurden die oben genannten Gemenge von Palmin mit Butterprobe No. I, II und III den üblichen allgemeinen Untersuchungsmethoden (*Köttstorfer Zahl, Reichert-Meissl'sche Zahl, Hübl'sche Jodzahl*) unterworfen; beifolgende Tabellen geben eine Übersicht über die erhaltenen Resultate:

Butterprobe I

	Reichert-Meissl	Köttstorfer	Hübl	Vandam
Butterprobe I	28,4	229,4	34,36	4,5
Palmin	8,2	264,2	6,36	43,7
	Butterprobe I enthaltend Palmin:			
Prozent				
50	19,2	241,6	19,24	11,7
40	22,1	239,0	22,36	9,8
30	24,4	237,2	24,44	8,9
20	26,0	234,5	27,02	7,0
10	27,1	232,1	30,62	6,1
5	27,9	231,2	32,64	5,2

Butterprobe II

Butterprobe II	24,0	226,8	36,03	4,6
Palmin	8,2	264,2	6,38	43,7
	Butterprobe II enthaltend Palmin:			
Prozent				
50	16,6	244,8	20,34	10,7
40	18,9	240,2	22,19	9,0
30	20,9	236,8	25,98	7,6
20	22,7	231,9	28,93	5,7
10	23,4	228,3	31,64	5,2
5	23,8	227,3	33,01	4,9

Butterprobe III

Butterprobe III	30,2	230,6	32,60	4,0
Palmin	8,2	264,2	6,38	43,7
	Butterprobe III enthaltend Palmin:			
Prozent				
50	20,3	246,4	18,24	14,1
40	21,9	242,9	21,40	11.4
30	24,1	239,4	23,06	8,2
20	26,8	236,4	26,31	6,8
10	28,0	232,8	29,40	5,3
5	29,9	229,4	30,32	4,7

Diese Versuche zeigen, dass auch das verbesserte *Vandam*'sche Verfahren trotz der geringen Differenzen, welche die einzelnen Buttersorten unter sich zeigen, nicht gestattet, noch wenige Prozente Kokosfett in Butter nachzuweisen.

Im Vergleiche zu den bisher üblichen Untersuchungsmethoden (*Reichert-Meissl, Hübl, Köttstorfer Zahl)* erzielt man jedoch mit der *Vandam*'schen Arbeitsweise immer noch bessere Resultate; denn während nach derselben ein Zusatz von 30% Kokosfett in Butter noch mit Sicherheit ermittelt werden kann, ist ein solcher Nachweis nach *Reichert-Meissl*, *Hübl* und *Köttstorfer* nicht immer möglich. In zweifelhaften Fällen dürfte es sich empfohlen, zu der *Vandam*'schen Untersuchungsmethode noch das *Bömer*'sche Verfahren heranzuziehen.

Lebenslauf.

Verfasser vorliegender Arbeit, Adalbert Segin, katholischer Religion, ist geboren am 31. Juli 1877 zu Lauda, Grossherzogtum Baden. als Sohn des verstorbenen Zugführers Carl Segin und seiner Ehefrau Mathilde, geb. Baier. Nach Besuch des Gymnasiums Tauberbischofsheim trat er am 1. Oktober 1892 in die Apotheke des Herrn Alban Baier in Mudau und vollendete die Lehrzeit bei Herrn Apotheker Welsch in Konstanz. Ende September 1895 bestand er die pharmazeutische Gehilfenprüfung in Karlsruhe, konditionierte dann in der Mohren-Apotheke in Konstanz, Pharmazie Engelmann in Montreux, Farmacia centrale Dompé in Mailand, Pharmazie Roubeaud in Nizza, und in Jozeau's International-Pharmacy in London. Im April 1899 bezog er die Universität München und bestand Oktober 1900 das pharmazeutische Staatsexamen, Dezember 1901 das Verbandsexamen, ebenfalls in München. Sommersemester 1902 siedelte er an die Universität Würzburg über, um hier gleichzeitig von 1. April 1902 bis 31. März 1903 seiner Dienstpflicht als Einjährig-Freiwilliger Militärapotheker Genüge zu leisten.

Während seiner Studienzeit hörte er in München die Vorlesungen der Professoren: v. Bayer, v. Lommel, Hilger, Goebel, Graetz, Giesenhagen, Piloty, Hoffmann, v. Groth, Koenigs, Thiele, v. Notthaft, Emmerich;

in Würzburg:

Medikus, Wien, Hantzsch, Dieudonné, Kraus.

Allen meinen Lehrer sei an dieser Stelle für die erhaltene Anregungen bestens gedankt.